

DOCKET NO.: 217771 US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasuhiro YONEDA, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/04571

INTERNATIONAL FILING DATE: July 7, 2000

FOR: POLISHING LIQUID COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	11-198263	13 July 1999
Japan	2000-030477	08 February 2000

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/04571.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EKU ●
日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/04571

07.07.00 42

REC'D 25 AUG 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月13日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第198263号

出 願 人

Applicant (s):

花王株式会社

JPO0/4571

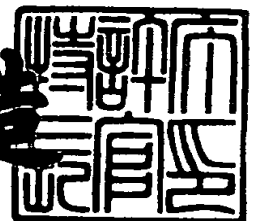
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062567

【書類名】 特許願

【整理番号】 KAP99-0674

【提出日】 平成11年 7月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B24B 37/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 米田 康洋

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 橋本 良一

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山市湊 1 3 3 4 番地 花王株式会社研究所内

【氏名】 萩原 敏也

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095832

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 芳徳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 050739

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9200353

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 研磨液組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨する研磨液組成物であって、分子内に 2 個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物と水を含む研磨液組成物。

【請求項 2】 分子内に 2 個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物が、下記式 (I) で表される化合物である請求項 1 記載の研磨液組成物。



(式中、 R^1 は炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基、 X は $(CH_2)_m$ 、酸素原子、硫黄原子、 COO 基、 OCO 基、 NR^2 基、 $O(R^2O)P(O)O$ 基、 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基、 m 及び q は 0 又は 1、 n は 1 ～ 4 の整数を示す。)

【請求項 3】 さらに、有機酸及び／又は酸化剤を含む請求項 1 又は 2 記載の研磨液組成物。

【請求項 4】 さらに、研磨材を含む請求項 1 ～ 3 いずれか記載の研磨液組成物。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 いずれか記載の研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し、平坦化する半導体基板の研磨方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 4 いずれか記載の研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し平坦化する工程を有する半導体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨する研磨液組成物に関する。さらに詳しくは、半導体基板上の埋め込み金属配線の形成手法に適用される研磨液組成物、研磨方法及び半導体基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置の製造工程における金属配線層形成において、半導体基板上の絶縁膜表面に配線形状の溝を形成し、該溝を有する絶縁膜上に銅等からなる金属膜を堆積し、前記金属膜をポリッシング装置及び研磨液による研磨処理により、前記溝内のみに金属層を残存させる配線形成における金属の研磨工程〔メタルケミカルメカニカルポリッシング (Metal Chemical Mechanical Polishing、以下メタルCMPという)〕が採用されている。

しかしながら、このメタルCMPには絶縁膜の溝内に金属配線層にディッシング (Dishing) と呼ばれるくぼみが発生し、金属配線層の断面積が減少して、電気抵抗の増大等を引き起こすという問題がある。このディッシングは、研磨液組成物により金属配線層の表面が絶縁膜表面よりも過剰に研磨又はエッチングされて生じるとされている。特に主要な配線金属の1つである銅は、研磨液組成物により過剰にエッチングされて、ディッシングが発生しやすいという欠陥がある。

従って、絶縁膜上の金属膜を研磨するためのエッチング作用は残しつつも、配線形成時には、金属層にディッシング等の欠陥が発生しない研磨液組成物が望まれている。

従来の研磨液として、例えば、特開平8-83780号公報及び特開平11-21546号公報には、ディッシングを防止する手法として、金属表面の保護膜生成剤としてベンゾトリアゾール又はその誘導体を含む研磨液が開示されているが、生成する保護膜が強固なものとなるため、メタルCMPにおいて金属層を研磨する場合、研磨速度が不十分となる。また、特開平11-116942号公報には、アルコール性水酸基を1~10個有する化合物又はアルコール性水酸基を1~10個有する含窒素塩基性化合物を含む研磨用組成物が記載されているが、この研磨用組成物は、半導体ウェーハの鏡面研磨においてウェーハ表面に付着するパーティクルの低減を目的とするものであり、解決しようとする課題が異なっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、絶縁層と金属層を有する被研磨表面において、金属膜の研磨速度を維持し、エッチング速度を抑制し、金属配線層のディッシング等の防止効果に優れた研磨液組成物、研磨方法、及び半導体基板の製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、

〔1〕絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨する研磨液組成物であって、分子内に2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物と水を含む研磨液組成物（以下、第1研磨液組成物ともいう）、

〔2〕さらに、有機酸及び/又は酸化剤を含む〔1〕記載の研磨液組成物（以下、第2研磨液組成物ともいう）、

〔3〕さらに研磨材を含む〔1〕又は〔2〕記載の研磨液組成物（以下、第3研磨液組成物ともいう）、

〔4〕前記〔1〕～〔3〕記載の研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し、平坦化する半導体基板の研磨方法、

〔5〕前記〔1〕～〔3〕記載の研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し平坦化する工程を有する半導体基板の製造方法に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明において、前記分子内に2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物（以下、水酸基含有化合物ともいう）を用いることに一つの大きな特徴があり、かかる水酸基含有化合物を含む研磨液組成物を用いることで、研磨速度を維持し、且つ金属膜の過剰なエッチングを防止することができ、ディッシング等の欠陥のない研磨表面を得ることができるという優れた効果が発現される。

【0006】

水酸基含有化合物において、研磨速度を維持し、且つディッシングを抑制するという観点から、分子内に水酸基を有する隣接する炭素原子の個数は、2個以上

であり、2～10個が好ましく、2～7個がより好ましく、2～4個が特に好ましい。

【0007】

また、水酸基含有化合物の構造としては、2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造が分子の末端部分に存在することが特に好ましい。

【0008】

この例として、式 (I) :



(式中、 R^1 は炭素数1～24の炭化水素基、Xは $(CH_2)_m$ 、酸素原子、硫黄原子、COO基、OCO基、 NR^2 基、 $O(R^2O)P(O)O$ 基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～24の炭化水素基、m及びqは0又は1、nは1～4の整数を示す。)

で表される化合物が挙げられる。

【0009】

式 (I) 中において、 R^1 の炭化水素基は、脂肪族及び芳香族いずれであってもよいが、脂肪族が好ましい。該脂肪族の構造は、飽和及び不飽和のいずれであってもよく、直鎖及び分岐鎖のいずれの基であってもよいが、ディッシングを抑制するという観点から、飽和構造が好ましく、また直鎖構造が好ましい。また、前記炭化水素基の炭素数は、1～18が好ましく、2～12がより好ましい。該炭素数は、ディッシングを抑制するという観点から、1個以上であり、式 (I) で表される化合物の水への溶解性の観点から、24以下である。m及びqは、1が好ましい。 R^2 の炭化水素の炭素数は、ディッシング抑制の観点から、12個以下が好ましく、8個以下がより好ましく、4個以下がさらに好ましい。特に、 R^2 は水素原子又はメチル基が好ましい。nは、ディッシング抑制の観点から、2以下が好ましく、1がより好ましい。

【0010】

また、水酸基含有化合物は、分子内に水酸基以外の各種官能基を有していてもよいが、研磨速度を維持し、ディッシングを抑制するという観点から、カルボキシル基、スルホン基、一級アミノ基、フェノール性水酸基を含まないものが好ま

しい。

【0011】

水酸基含有化合物の分子量は、研磨速度を維持し、且つディッシングを抑制するという観点から、5000以下が好ましく、1000以下がさらに好ましく、500以下が特に好ましい。

【0012】

水酸基含有化合物は、研磨速度を維持し、ディッシングを抑制するという観点から、水溶液中の酸解離定数 pK_a の値が8以上が好ましく、9以上がより好ましく、10以上がさらに好ましい。ただし、分子内に2個以上の解離可能な官能基を有する水酸基含有化合物の場合、ここでいう pK_a とは第1解離定数の値である。また、水酸基含有化合物の溶解性は、水系媒体中に配合するという観点から、研磨液組成物として使用される pH において、25℃の水に対して0.5重量%以上溶解することが好ましく、1.0重量%以上溶解することがさらに好ましい。

【0013】

これらの水酸基含有化合物の具体例としては、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ヘブタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール（後述の表1中のa）、1, 2-オクタンジオール等のアルカンジオール類、1, 2, 3-ヘキサントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3-ヘプタントリオール等のアルカントリオール類、ブチルグリセリルエーテル（後述の表1中のb）、ペンチルグリセリルエーテル、ヘキシルグリセリルエーテル、オクチルグリセリルエーテル等のグリセリルエーテル類、ブタン酸モノグリセライド、ペンタン酸モノグリセライド、ヘキサン酸モノグリセライド、ヘプタン酸モノグリセライド（後述の表1中のc）、オクタン酸モノグリセライド等のモノグリセライド類、グルコン酸とヘキシルアルコール等のアルコールとをエステル化反応させた化合物等の多価アルコールの部分エステル類、グリシドールとヘキシルアミン等のモノアルキルアミン又はジプロピルアミン等のジアルキルアミン（後述の表1中のd）とを反応させた化合物、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジプロピル（後述の表1中のe）、酒石酸ジヘキシル等の酒石酸ジエステル類、1, 2-シクロ

ヘキサンジオール等が挙げられる。これらの中でも研磨速度とディッシング抑制の点からアルカンジオール類及びグリセリルエーテル類が好ましい。これらの水酸基含有化合物は、単独で又は 2 種以上を混合して使用してもよい。

【0 0 1 4】

水酸基含有化合物の研磨液組成物中における配合量は、研磨速度を維持し、且つディッシングを抑制する観点から、0. 0 1 ~ 3 0 重量%が好ましく、0. 0 5 ~ 5 重量%がより好ましく、0. 1 ~ 3 重量%がさらに好ましい。

【0 0 1 5】

本発明に用いられる水は、媒体として用いられるものである。その配合量は、被研磨物を効率よく研磨できる観点から、研磨液組成物中において、好ましくは 6 0 ~ 9 9. 9 9 重量%、より好ましくは 7 0 ~ 9 9. 4 重量%、さらに好ましくは 8 0 ~ 9 9. 0 重量%である。

【0 0 1 6】

かかる組成を有する本発明の第 1 研磨液組成物の p H は、研磨速度を実用レベルに保ち、且つディッシング抑制の観点及び表面の微細なスクラッチ傷を除去する観点から、2 ~ 1 1 が好ましく、2 ~ 7 がより好ましく、2 ~ 6 がさらに好ましく、3 ~ 5 が特に好ましい。p H を前記範囲内に調整するためには、必要に応じて、硝酸、硫酸等の無機酸、有機酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア、有機アミン等の塩基性物質を適時配合することができる。

【0 0 1 7】

本発明の第 2 研磨液組成物は、第 1 研磨液組成物に有機酸及び／又は酸化剤がさらに配合されたものである。

本発明において、かかる有機酸を用いることで、金属層を構成する各種金属、特に銅と錯体を形成し又は結合し、金属層を脆弱な層にして、研磨の際に、金属層の除去を容易にするという効果が発現される。

【0 0 1 8】

また、特に、有機酸と分子内に 2 個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物を併用することで、研磨速度を維持し、且つディッシングを防止することができる。

【0019】

有機酸は、酸性を示す官能基を有する有機化合物である。これらの酸性を示す官能基は、カルボキシル基、ホスホン基、ホスフィン基、スルホン基、スルフィン基、フェノール基、エノール基、チオフェノール基、イミド基、オキシム基、芳香族スルホアミド基、第一級及び第二級ニトロ基等が挙げられる。

【0020】

本発明で用いられる有機酸の分子量は、1000以下が好ましく、500以下がより好ましい。

【0021】

カルボキシル基を有する有機酸としては、水への溶解性の観点から、炭素数1～24のモノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及びアミノカルボン酸が好ましく、その炭素数は、より好ましくは1～18、さらに好ましくは1～12、特に好ましくは1～8である。具体的には、モノカルボン酸としては、~~ギ酸、酢酸、~~プロピオン酸、酪酸、バレリアン酸、カプロン酸、カプリル酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピルビン酸等；ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フタル酸等；ヒドロキシカルボン酸としては、グルコン酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸等；アミノカルボン酸としては、エチレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸等が挙げられる。ホスホン基を有する有機酸としては、アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ヘキサメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等、ホスフィン基を有する有機酸としては、亜リン酸エチル等、スルホン基を有する有機酸としては、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸等、スルフィン基を有する有機酸としては、ベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基を有する有機酸が好ましく、より具体的には、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸及びアミノカルボン酸が好ましく、酢酸、シュウ酸、コハク酸、グリコール酸、乳

酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、エチレンジアミンテトラ酢酸及びニトリロトリ酢酸がさらに好ましい。これらの有機酸は、単独で又は２種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 2 】

有機酸は、第２研磨液組成物中において水を媒体とした状態で使用される。有機酸の第２研磨液組成物中における配合量は、金属層の除去のために実用レベルでの研磨速度を確保し、且つ金属層の過剰なエッチングを防ぐために種々選択することができ、例えば、好ましくは 0. 1 ～ 1 0 重量％、より好ましくは 0. 2 ～ 8 重量％、さらに好ましくは 0. 3 ～ 5 重量％である。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いられる酸化剤は、金属を酸化させるものである。本発明においては、かかる酸化剤を用いることにより、金属層を酸化させ、金属層の機械的研磨効果を促進させる効果が発現され则认为られる。

【 0 0 2 4 】

酸化剤としては、過酸化物、過マンガン酸又はその塩、クロム酸又はその塩、硝酸又はその塩、ペルオクソ酸又はその塩、酸素酸又はその塩、金属塩類、硫酸類等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

その具体例として、過酸化物としては、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム等；過マンガン酸又はその塩としては、過マンガン酸カリウム等；クロム酸又はその塩としては、クロム酸金属塩、重クロム酸金属塩等；硝酸又はその塩としては、硝酸、硝酸鉄（III）、硝酸アンモニウム等；ペルオクソ酸又はその塩としては、ペルオクソ二硫酸、ペルオクソ二硫酸アンモニウム、ペルオクソ二硫酸金属塩、ペルオクソリン酸、ペルオクソ硫酸、ペルオクソホウ酸ナトリウム、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸等；酸素酸又はその塩としては、次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、過塩素酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等；金属塩類としては、塩化鉄（III）、硫酸鉄（III）、クエン酸鉄（III）、硫酸アンモニウム鉄（III）等が挙げられる。好ましい酸化剤としては、過酸化水素、硝酸鉄（III）、過酢酸、ペルオ

クソ二硫酸アンモニウム、硫酸鉄 (III) 及び硫酸アンモニウム鉄 (III) が挙げられ、特に、過酸化水素が好ましい。これらの酸化物は、単独で又は 2 種以上を混合して使用してもよい。

【0026】

酸化剤は、第 2 研磨液組成物中において水を媒体とした状態で使用される。該酸化剤の第 2 研磨液組成物における配合量は、金属層の迅速な酸化により、実用レベルの研磨速度を得る観点から、好ましくは 0.1~60 重量%、より好ましくは 0.2~50 重量%、さらに好ましくは 0.3~30 重量%である。

また、第 2 研磨液組成物における水酸基含有化合物の配合量は、好ましくは 0.01~30 重量%、より好ましくは 0.05~5 重量%、さらに好ましくは 0.1~3 重量%である。水の配合量は、好ましくは 40~99.89 重量%、より好ましくは 70~99.4 重量%、さらに好ましくは 80~99 重量%である。かかる組成を有する第 2 研磨液組成物の pH は、第 1 研磨液組成物と同様適宜調整することが好ましい。

【0027】

本発明の第 1 及び第 2 研磨液組成物は、固定砥石、パッド中に砥粒を固定した研磨パッド等を用いる研磨方式において有効である。例えば、固定砥石による研磨方式の研磨中に本発明の第 1 及び第 2 の研磨液組成物を使用することにより、研磨速度を維持し、且つ金属層のディッシングを抑制することができる。

【0028】

本発明の第 3 研磨液組成物は、第 1 又は第 2 研磨液組成物に研磨材をさらに含有させたものであり、遊離研磨材による研磨方式に用いられるものである。

【0029】

研磨材としては、研磨用に一般に使用される研磨材を使用することができ、例えば、金属、金属又は半金属の炭化物、金属又は半金属の窒化物、金属又は半金属の酸化物、金属又は半金属のホウ化物、ダイヤモンド等が挙げられる。金属又は半金属元素は周期律表の 3A、4A、5A、3B、4B、5B、6B、7B 又は 8B 族に属するものが挙げられる。その例としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化ケイ素、二酸化

マンガン、炭化ケイ素、酸化亜鉛、ダイヤモンド及び酸化マグネシウムが挙げられる。これらの中では、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化セリウムが好ましく、この具体例として、二酸化ケイ素としては、コロイダルシリカ粒子、フュームドシリカ粒子、表面修飾したシリカ粒子等；酸化アルミニウムとしては、 α -アルミナ粒子、 γ -アルミナ粒子、 δ -アルミナ粒子、 θ -アルミナ粒子、 η -アルミナ粒子、無定型アルミナ粒子、その他の製造法の異なるフュームドアルミナやコロイダルアルミナ等；酸化セリウムとしては、酸化数が3価又は4価のもの、結晶系が、六方晶系、等軸晶系又は面心立方晶系のもの等が挙げられる。これらの研磨材は、単独で又は2種以上を混合して用いてもよい。

【0030】

かかる研磨材の一次粒子の平均粒径は、好ましくは5～1000nm、より好ましくは10～500nm、さらに好ましくは20～300nm、特に好ましくは50nm～200nm、最も好ましくは50～100nmである。該平均粒径の下限は、一定の研磨速度を維持する観点から、5nm以上が好ましく、また、その上限は、被研磨物の表面に引っ掻き傷（スクラッチ）を発生させない観点から、1000nm以下が好ましい。

【0031】

特に研磨材として二酸化ケイ素を用いた場合には、研磨速度を向上させる観点から、1次粒子の平均粒径は、5nm以上、好ましくは10nm以上、より好ましくは20nm以上である。

【0032】

なお、研磨材の一次粒子の平均粒径は、0.1%ポリスチレンスルホン酸ソーダ水溶液100gに該研磨材0.1gを加え、次いで超音波を印加し該研磨材を分散させたものを透過型電子顕微鏡で観察して画像解析により求められる。

【0033】

第3研磨液組成物を半導体装置の配線形成の際に用いる場合、前記水酸基含有化合物との添加相乗効果が向上する観点から、特に好ましく用いられる研磨材は、純度が好ましくは98重量%以上、より好ましくは99重量%以上、特に好ましくは99.9重量%以上のシリカ粒子である。かかる研磨材としては、四塩化

ケイ素等の揮発性ケイ素化合物を酸水素焰中での高温加水分解により製造されるフュームドシリカ、又はケイ酸アルカリやケイ酸エチルを出発原料とする製法で得られるコロイダルシリカが挙げられる。

【0034】

なお、前記研磨材の純度は、次のようにして求められる。即ち、研磨材 1～3 g を酸又はアルカリ水溶液に溶かし、ICP（プラズマ発光分析）法により、ケイ素イオンを定量することにより測定することができる。

【0035】

かかる研磨材は、第3研磨液組成物中において水を媒体とした、いわゆるスラリー状態で使用される。研磨材の第3研磨液組成物中における配合量は、本発明の研磨液組成物の粘度や被研磨物の要求品質等に応じて種々選択することができる、0.01～30重量%が好ましく、0.02～20重量%がより好ましく、0.05～10重量%がさらに好ましい。

【0036】

水酸基含有化合物の第3研磨液組成物中における配合量は、研磨速度を維持し、且つディッシングを抑制する観点から、0.01～30重量%が好ましく、0.05～5重量%がより好ましく、0.1～3重量%がさらに好ましい。

【0037】

有機酸の第3研磨液組成物中における配合量は、金属層除去のために実用レベルの研磨速度を確保し、且つ金属層の過剰なエッチングを防ぐために種々選択することができる、例えば、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.2～8重量%、さらに好ましくは0.3～5重量%である。

【0038】

酸化剤の第3研磨液組成物中における配合量は、金属層の迅速な酸化により、実用レベルの研磨速度を得る観点から、好ましくは0.1～60重量%、より好ましくは0.2～50重量%、さらに好ましくは0.3～30重量%である。

【0039】

また、第3研磨液組成物における水の配合量は、好ましくは40～99.88重量%、より好ましくは60～99.4重量%、さらに好ましくは75～99重

量%である。かかる組成を有する第3研磨液組成物のpHは、第1研磨液組成物と同様適宜調整することが好ましい。

【0040】

本発明の研磨液組成物は、絶縁層と金属層を有する表面を研磨の対象とし、メタルCMPに用いられる。金属層を形成する金属としては、銅又は銅合金、アルミニウム又はアルミニウム合金、タングステン等が挙げられる。これらの中では、特に半導体基板上の埋め込み金属配線形成工程に用いる場合、銅又は銅合金が好ましい。かかる銅又は銅合金の金属配線層の形成に、本発明の研磨液組成物を用いると、研磨速度を維持し、且つ埋め込み金属配線層のディッシングを抑制する効果が特に顕著に発現される。また、絶縁層を形成する材としては、有機、無機いずれの材を用いてもよく、二酸化ケイ素、フッ素添加二酸化ケイ素、水素含有SOG（スピノングラス）、窒化物（例えば、窒化タンタル、窒化チタン等）等の無機系の材、有機SOG、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、芳香族ポリエーテル、フルオロカーボン等の有機系の材が挙げられる。

【0041】

これらの被研磨物の形状は、半導体基板上の絶縁膜表面に配線形状の溝を形成し、該溝を含む絶縁膜上に金属が堆積した形状であることが好ましい。また、絶縁膜と金属層の間にタンタル、チタン又はそれらの窒化物からなるバリア膜が設けられてもよい。特に金属層が銅又は銅合金である場合、前記バリア膜を設けることにより、絶縁層への銅の拡散を防止できるため好ましい。

【0042】

本発明の絶縁層と金属層を有する被研磨表面の研磨方法は、本発明の研磨液組成物を用いて半導体基板を研磨し、平坦化する工程を有する。

【0043】

また、本発明の半導体基板の製造方法は、本発明の研磨液組成物を用い、絶縁層と金属層を有する半導体表面を研磨することにより、金属層の研磨速度を維持し、且つ埋め込み金属配線層のディッシングを抑制できるため、半導体基板の製造に好適に用いることができる。

【0044】

【実施例】

実施例 1～15 及び比較例 1～3

表 1 に実施例 1～15 で使用した分子内に 2 個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物（水酸基含有化合物）を示した。表 1 に示した水酸基含有化合物と表 2 に示した有機酸、過酸化水素をそれぞれ表 2 に示す組成になるように混合し、さらに表 2 に示した研磨材 5 重量部と残部水を混合、攪拌した後、混合液の pH を 4.0 に調整し、研磨液組成物を得た。なお、使用した各研磨材は、フュームドシリカ（1 次粒径：50 nm）、コロイダルシリカ（1 次粒径：30 nm）である。また、表 1 の a～e の水酸基含有化合物は、いずれも水に対して 1.0 重量%以上溶解する。被研磨物を片面研磨機により下記の条件にて研磨した。

【0045】

＜片面加工機の設定条件＞

—使用片面加工機：エングス社製 片面加工機（定盤サイズ 30cm）

加工圧力：300gf/cm²

研磨パッド：上層：「IC1000」（ロデルニッタ社製）、下層：「SUBA400」

（ロデルニッタ社製）

定盤回転数：60rpm

研磨液組成物供給流量：100ml/min

研磨時間：10分間

【0046】

また、相対研磨速度、相対エッチング速度、被研磨表面のディッシング等の研磨液組成物の特性を以下の方法に従って評価した。

【0047】

（相対研磨速度）

相対研磨速度を求めるために用いた被研磨対象物は、板厚 1 mm の圧延した銅板である。また、研磨速度は、研磨前後の板厚変化を測定し、それを研磨時間で除することにより求め、比較例 1 又は 2 を基準として相対値を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、銅板の板厚は、東京精密社製、高精度デジタル測長器「M

「MINIAX」を用いて測定した。

【0048】

(相対エッチング速度)

相対エッチング速度を求めるために用いた被研磨対象物は、板厚 1 mm の圧延した銅板である。また、エッチング速度は、該銅版を研磨液組成物に浸漬し、室温で 1 時間静置し、エッチング前後の銅板の板厚変化を測定し、それをエッチング時間で除すことにより求め、比較例 1 又は 2 を基準として相対値を求めた。その結果を表 2 に示す。なお、銅板の板厚は、東京精密社製、高精度デジタル測長器「MINIAX」を用いて測定した。

【0049】

(ディッシング)

ディッシング評価のために、銅ダマシン配線パターン付きウエハ（SKW社製、「SKW6-2」、サイズ：200mm）から 20 mm 角のチップを切り出し、セラミック製の貼り付け板に固定後、上記条件（研磨時間は研磨状態を確認しながら調整した）で研磨し、ディッシング評価用サンプルとした。ディッシングは、ウエハ上の配線幅 1 μm / 配線間隔 1 μm のパターン部分の銅配線部分の断面形状プロファイルを表面粗さ測定機（株式会社ミットヨ社製「SV-600」）で測定し、評価した。なお、測定した 20 本の銅配線の断面形状プロファイルに 0.1 μm 以上の凹みがない場合、ディッシング無しとし、0.1 μm 以上の凹みが 20 箇所中 1 箇所以上ある場合、ディッシング有りとし、表 2 中それぞれ「無」、「有」で示す。

【0050】

【表 1】

番号	水酸基含有化合物
a	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$
b	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$
c	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{COOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$
d	$(n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{NCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{OH}$
e	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OCOCH(OH)CH(OH)COO-}n\text{-C}_3\text{H}_7$

【 0 0 5 1】

【表 2】

	水酸基含有化合物		有機酸		過酸化水素 含有量 (重量%)	研磨材 種類	特 性 評 価				
	種類	含有量 (重量%)	種類	含有量 (重量%)			相対研磨速度		相対エッチング速度		
							比較例1基準	比較例2基準	比較例1基準	比較例2基準	
実施例1	a	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.1以下	-	無
実施例2	b	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.1以下	-	無
実施例3	c	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.15	-	無
実施例4	d	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.1	-	0.15	-	無
実施例5	e	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.1	-	0.2	-	無
実施例6	a	1.0	リン酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.1以下	-	無
実施例7	a	1.0	酢酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.1以下	-	無
実施例8	a	1.0	シュウ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.1	-	0.1以下	-	無
実施例9	a	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	-	1.0	-	0.1以下	無
実施例10	b	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	-	1.0	-	0.1以下	無
実施例11	c	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	-	1.1	-	0.15	無
実施例12	a	0.5	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.1	-	0.1以下	-	無
実施例13	a	2.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	0.1以下	-	無
実施例14	b	1.0	-	-	2.0	73-4シリカ	0.7	-	0.1以下	-	無
実施例15	b	1.0	クワ酸	2.0	-	73-4シリカ	-	0.7	-	0.1以下	無
比較例1	-	-	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	1.0	-	1.0	-	有
比較例2	-	-	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	-	1.0	-	1.0	有
比較例3	ベンジジン	1.0	クワ酸	2.0	2.0	73-4シリカ	0.1	-	0.1以下	-	無

【 0 0 5 2 】

表 2 の結果から水酸基含有化合物を研磨液組成物に配合した実施例 1 ～ 1 5 の研磨液組成物はいずれも、配合しない比較例 1、2 の研磨液組成物に比べて、研磨速度を低下させることなく、エッチング速度を抑制し、ディッシングが発生しないものであることがわかる。

また、実施例 1 ～ 5 の研磨液組成物は、水酸基含有化合物としてペンゾトリアゾールを用いた比較例 3 の研磨液組成物に比べて、研磨速度が顕著に高いことがわかる。

また、水酸基含有化合物と有機酸と酸化剤を併用することにより、より高い研磨速度を実現でき、且つディッシングを防止できることがわかる。

【 0 0 5 3 】

【発明の効果】

本発明の研磨液組成物を絶縁層と金属層を有する被研磨表面の研磨に用いることにより、金属膜の研磨速度を維持し、エッチング速度を抑制し、配線金属層にディッシング等の欠陥を発生させないという効果が奏される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

絶縁層と金属層を有する被研磨表面において、金属膜の研磨速度を維持し、エッチング速度を抑制し、金属配線層のディッシング等の防止効果に優れた研磨液組成物、研磨方法、及び半導体基板の製造方法を提供すること。

【解決手段】

絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨する研磨液組成物であって、分子内に2個以上の隣接する炭素原子にそれぞれ水酸基を有する構造を有する化合物と水を含む第1研磨液組成物、さらに有機酸及び／又は酸化剤を含む第2研磨液組成物、第1又は第2研磨液組成物にさらに研磨材を含む第3研磨液組成物、前記第1～3研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し、平坦化する半導体基板の研磨方法、並びに前記第1～第3研磨液組成物を用いて、絶縁層と金属層を有する被研磨表面を研磨し平坦化する工程を有する半導体基板の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)